Über
o-Amidobenzyl-o-Toluidin, o-Amidobenzyl-m-Chloranilin und ihre Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Francis E. Francis B.Sc.
aus Chester (England).

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1894.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. O. Fischer

gewidmet

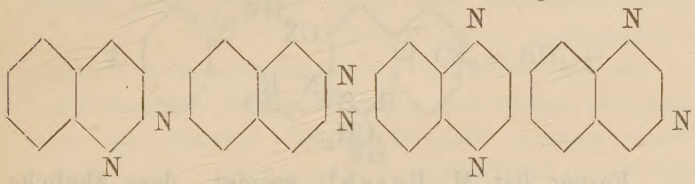
vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0168

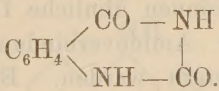
Einleitung.

Wenn im stickstoffhaltigen Ring des Chinolins eine zweite Methingruppe durch Stickstoff ersetzt wird, so sind nach der Theorie vier Isomere möglich



Cinnolin. Phtalazin. Chinoxalin. Chinazolin.

Die zuerst bekannt gewordene dieser Verbindungen ist der von P. Griess dargestellte Benzoylenharnstoff; P. Gries[1]) erhielt denselben durch Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von o-Amidobenzoësäure und durch Kochen der daraus hervorgegangenen Substanz mit Salzsäure; es entsteht so das Diketotetrahydrochinazolin

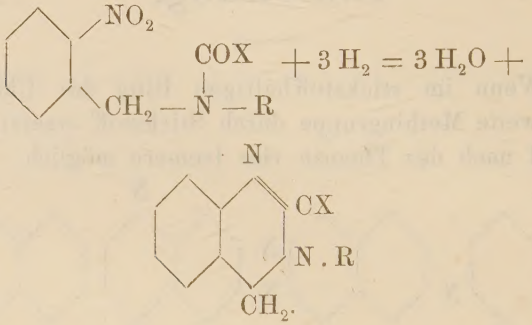


Einige ähnliche sauerstoffhaltige Chinazolinderivate wurden darnach von Körner,[2]) Weddige[3]) und Abt[4]) dargestellt.

---

[1]) Berichte II, 415 und XI, 1985.
[2]) Journal für praktische Chemie 36, 155.
[3]) Journal für praktische Chemie 36, 141.
[4]) Journal für praktische Chemie 39, 140.

Die ersten sauerstofffreien Chinazoline wurden von C. Paal und M. Busch[1]) aus acylierten o-Amidobenzylamin-Derivaten gewonnen; dieselben fanden, dass die acylierten Verbindungen des o-Nitrobenzylamins bei der Reduktion gleich unter Wasserabspaltung in Abkömmlinge des Chinazolins übergehen, nach folgender allgemeinen Formelgleichung:

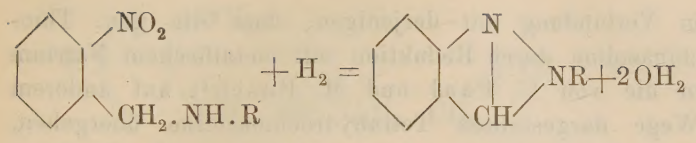


Ferner hat M. Busch[2]) gezeigt, dass ähnliche Chinazolinderivate, welche entweder Sauerstoff oder Schwefel enthalten, dargestellt werden können durch die Einwirkung von $COCl_2$ oder CS_2 auf Derivate des o-Amidobenzylamins.

Durch die Einwirkung von Anilin auf o-Nitrobenzylchlorid erhielten Eug. Lellmann und C. Stickel[3]) das o-Nitrobenzylanilin unter Austritt von Salzsäure. In gleicher Weise können ähnliche Derivate durch die Einwirkung anderer Amidoverbindungen auf o-Nitrobenzylchlorid dargestellt werden. Bei der Reduktion der so erhaltenen Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure erhält man als Hauptprodukte Derivate des Indazols (C. Paal)[4]).

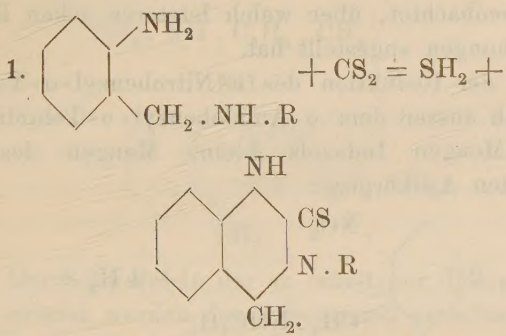
---

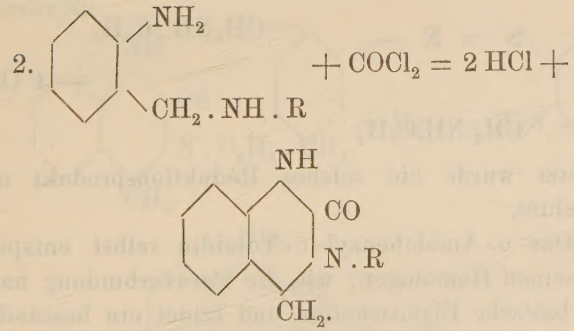
[1]) Berichte XXII, 2683.
[2]) Habilitations-Schrift, Erlangen 1893.
[3]) Berichte XIX, 1605.
[4]) Ber. XXIV, 959, 3058.



Mit Zinkstaub und Eisessig bei niederer Temperatur erhält man jedoch hauptsächlich das entsprechende Amidoderivat; etwas Indazol wird immer gebildet, ausgenommen bei den o-Nitrobenzyl-α-und β-Naphtylaminen (M. Busch).[1])

Die oben genannten Amidoverbindungen reagieren bei der Einwirkung von CS_2 oder $COCl_2$ in folgender Weise:





Die ersteren Verbindungen geben die letzteren durch Oxydation mit Quecksilberoxyd. Diese Thatsache

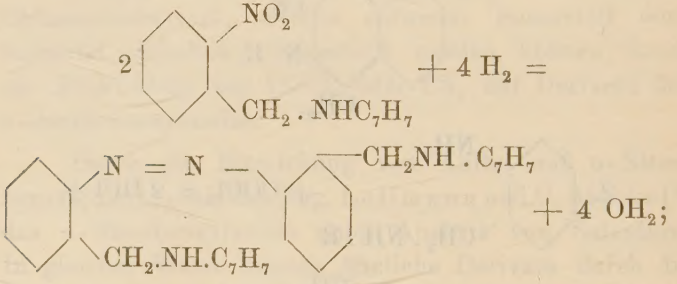
---

[1]) Habilitations-Schrift, Erlangen 1893.

in Verbindung mit derjenigen, dass die gen. Thiochinazoline durch Reduktion mit metallischem Natrium in die von C. Paal und M. Busch[1]) auf anderem Wege dargestellten Tetrahydrochinazoline übergehen, muss als Beweis angesehen werden, dass die Reaktion wirklich in der oben bezeichneten Art verläuft.

Bis jetzt sind keine Orthoderivate von o-Amidobenzylanilin bezw. Chinazolin, in welchen ein Substituent in Orthostellung im Anilinrest sitzt, dargestellt worden; die folgende Arbeit bezieht sich auf ein solches, das o-Toluidinderivat. Einige interessante Unterschiede wurden zwischen ihm und dem entsprechenden p-Toluidin-Derivat beobachtet, über welch letzteres schon Busch Untersuchungen angestellt hat.

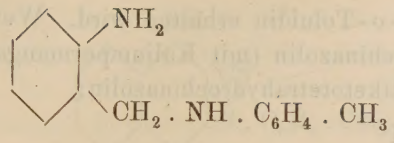
Bei der Reduktion des o-Nitrobenzyl-o-Toluidin bekam ich ausser dem o-Amidobenzyl-o-Toluidin und kleinen Mengen Indazols kleine Mengen des entsprechenden Azokörpers:



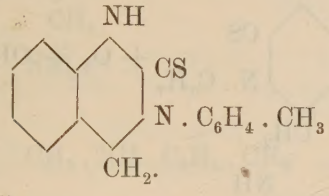
bis jetzt wurde ein solches Reduktionsprodukt nicht beobachtet.

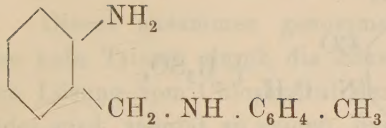
Das o-Amidobenzyl-o-Toluidin selbst entspricht ganz seinen Homologen; wie die Paraverbindung hat es stark basische Eigenschaften und bildet ein beständiges Dichlorhydrat, das löslich in Wasser. Bei Behandlung mit CS_2 oder $COCl_2$ reagiert der Amidokörper in normaler Weise:

[2]) Ber. XXII, 2693.

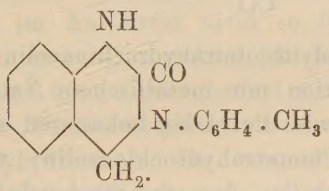
I. 

$$+ CS_2 = SH_2 +$$

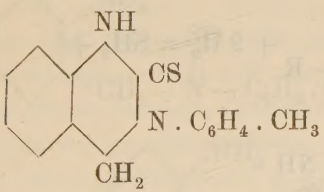


II. 

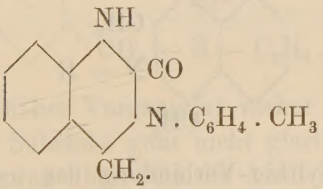
$$+ COCl_2 = 2\,HCl +$$



Der Schwefel in der so erhaltenen Thioverbindung kann ersetzt werden durch Sauerstoff vermittels Quecksilberoxyd:

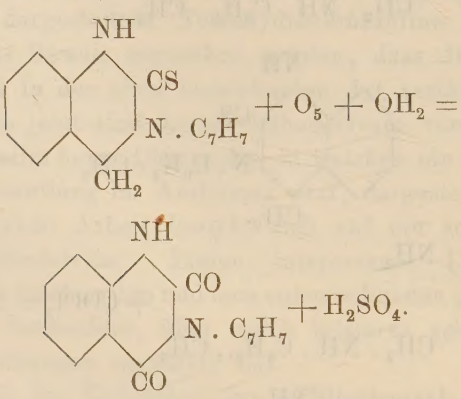


$$+ HgO = HgS +$$

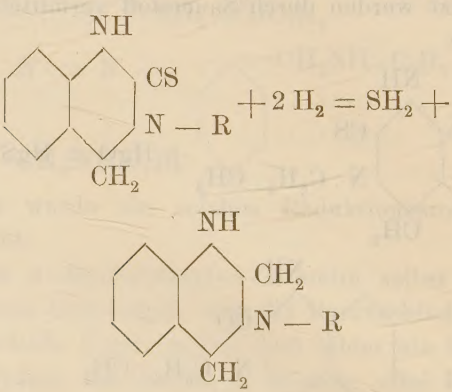


Die sich ergebende Ketoverbindung ist identisch mit derjenigen, welche durch Einwirkung von $COCl_2$

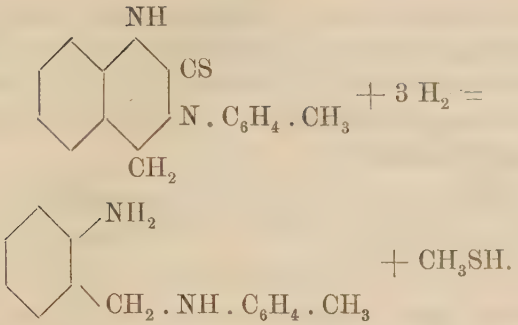
auf o-Amidobenzyl-o-Toluidin erhalten wird. Weitere Oxydation des Thiochinazolin (mit Kaliumpermanganat) liefert das o-Tolyldiketotetrahydrochinazolin:



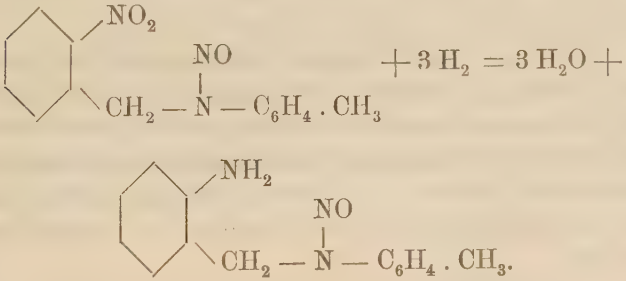
Das o-Tolylthiotetrahydrochinazolin verhält sich bei der Reduktion mit metallischem Natrium in ganz anderer Weise wie die bisher bekannten entsprechenden Derivate des Thiotetrahydrochinazolin; während diese reduziert werden zu den entsprechenden Tetrahydrochinazolinen nach folgender allgemeinen Formelgleichung:



giebt die o-Tolylthio-Verbindung das o-Amidobenzyl-o-Toluidin. Diese Reaktion ist merkwürdig und verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

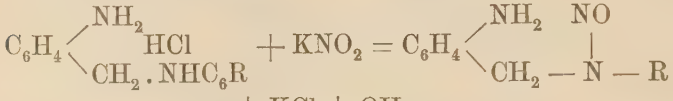


Dieses zusammen genommen mit der Thatsache, dass kein Triazin durch die Einwirkung von KNO_2 auf eine Lösung vom Chlorhydrat der Amidoverbindung gebildet wird, scheint zu zeigen, dass der Ring mit Ortho-Substituenten im Anilinrest nicht so beständig ist als sonst. Ein anderer Unterschied ist zu bemerken bei der Reduktion des o-Nitrobenzyl-o-Tolylnitrosamin; während das o-Nitrobenzylphenylnitrosamin und o-Nitrobenzyl-p-Tolylnitrosamin das entsprechende Hydrazin gaben, tritt beim o-Nitrobenzyl-o-Tolylnitrosamin nur eine teilweise Reduktion ein, indem die Nitrosogruppe intakt bleibt.

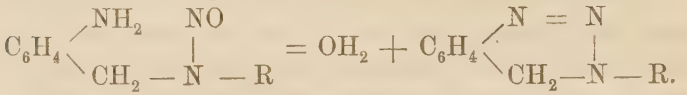


Ein ähnlicher Vorgang ist vorher nicht beobachtet worden. Die Substanz geht nicht glatt in Triazin unter Wasserabspaltung über. [Da die Ausbeute an vorstehender Amidoverbindung sehr gering war, so musste auf die weitere Untersuchung derselben verzichtet werden.]

Es scheint darnach unwahrscheinlich, dass solche Verbindungen intermediär entstehen bei der Bildung der Phentriazine durch Einwirkung von KNO_2 auf die o-Amidobenzylanilin-Derivate, entsprechend folgenden Reaktionsgleichungen:



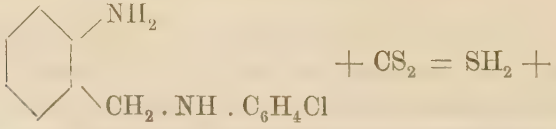
und dieses durch Wasserabspaltung in ein Anhydrid, das Triazin, übergeht:



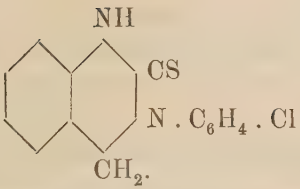
Es muss vielmehr angenommen werden, dass sich als Zwischenprodukt ein Diazochlorid bildet und dieses dann unter Austritt von Salzsäure in das Phentriazin verwandelt, wie bereits von M. Busch[1]) angedeutet worden.

Da ich zu sehen wünschte, ob ähnliche Unterschiede bei den Derivaten mit Meta-Substituenten zu finden wären, stellte ich o-Nitrobenzyl-m-chloranilin durch Einwirkung von Metachloranilin auf o-Nitrobenzylchlorid.

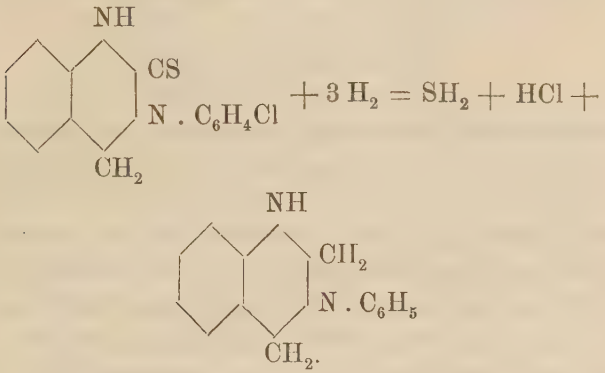
Die betr. Reaktionen verlaufen auch hier ganz glatt. Das o-Amidobenzyl-m-chloranilin selbst ist eine ölige Substanz, aber das Chlorhydrat, welches ein Molekül HCl enthält (ähnlich dem o-Amidobenzylparachloranilin), krystallisiert leicht. Die Amidoverbindung giebt das m-Chlorphenylthiotetrahydrochinazolin bei Behandlung mit CS_2:



[1]) Habilitations-Schrift, Erlangen 1893.



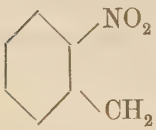
Das Thiometachlortetrahydrochinazolin wird reduziert durch metallisches Natrium zu dem entsprechenden Phenyltetrahydrochinazolin, indem das Chlor austritt.



Im Gegensatz zum o-Amidobenzyl-o-Toluidin giebt das o-Amidobenzyl-m-chloranilin ein Triazin, und zwar in guter Ausbeute.

So weit die Versuche mit o-Amidobenzyl-m-chloranilin durchgeführt wurden, scheinen nicht solche Unterschiede vorzuliegen wie bei dem o-Amidobenzyl-o-Toluidin; das erstere verhält sich vielmehr analog den übrigen bisher untersuchten Derivaten des o-Amidobenzylamins.

Experimenteller Teil.



o-Nitrobenzyl-o-Toluidin

wurde zuerst von Lelman und Nelson Mayer[1]) dargestellt durch Einwirkung von 2 Mol. o-Toluidin auf 1 Mol. o-Nitrobenzylchlorid. 100 g $C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2Cl}$ und 125 g $C_6H_4<^{CH_3}_{NH_2}$ wurden in einer kleinen Menge Alkohol gelöst und in einem Kolben mit Rückflusskühler 5 Stunden lang erhitzt; nach Verlauf dieser Zeit war die Einwirkung beendet. Das Kondensationsprodukt wurde von dem überschüssigen Toluidin durch Behandeln mit verd. Essigsäure getrennt, das letztere geht in Lösung, während die gewünschte Nitroverbindung, deren salzsaur. Salz in Wasser dissociiert, sich als Base abscheidet. Umkrystallisiert aus siedendem Alkohol erhält man gelbe Krystalle, welche bei 98°—99° schmelzen (Lelman 96°). Löslich in Äther, Benzol, Eisessig.

o-Nitrobenzyl-o-Toluidinchlorhydrat

$C_{14}H_{14}N_2O_2 . HCl.$

Das Chlorhydrat der Base erhielt man dadurch, dass man zu der alkoholischen Lösung der Base alkoholische Salzsäure zugab. Die ursprünglich gelbe Lösung der Base wurde entfärbt, und auf Zusatz von Äther erhielt man das Salz, das sich langsam in wasserhellen derben

[1]) Ber. XXV, 3582.

Krystallen ausschied. Dieselben sind löslich in Alkohol, schwer in Benzol mit gelblicher Färbung. Die Lösung in Chloroform wird langsam grün. Mit Wasser dissociiert das Salz vollkommen.

0,2375 g Substanz gaben 0,1175 AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_2HCl$:	Gefunden:
$HCl = 13{,}10\%$	$12{,}58\%$.

$CH_2 - NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ 1 : 2.

Diese Base wurde durch Reduktion der entsprechenden o-Nitroverbindung mit Eisessig und Zinkstaub gewonnen. Bei der Reduktion bildet sich o-Tolyl-Indazol und eine Azoverbindung als Nebenprodukt, beide in kleinen Mengen. 20 g der Nitroverbindung wurden in ungefähr 200 g Eisessig gelöst und 40 g Zinkstaub nach und nach in kleinen Mengen hinzugefügt; dabei wurde die Temperatur zwischen 15°—18° gehalten. Die Reduktion ist beendet, sobald weitere Zufügung von Zinkstaub keine Steigerung der Temperatur mehr verursachte. Am Ende der Operation wurde eine kleine Menge Wasser zur Lösung des ausgeschiedenen Zinkacetates zugefügt und die Lösung schnell filtriert; der zurückbleibende Zinkstaub wurde mit ein wenig Alkohol gewaschen. Beim Hinzufügen von wenig Wasser zu dem Filtrat schied sich zuerst ein öliger Körper aus; dieser wurde abfiltriert und bei Zugabe von mehr Wasser die unreine Amido-Base in schneeweissen Blättchen erhalten. Sie wurde durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig heissem Alkohol gereinigt und stellte so flache Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 94° liegt. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und unlöslich in Wasser.

0,1722 g Substanz gaben 0,5017 g CO_2
0,1196 g OH_2.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$:	Gefunden:
C = 79,24%	79,45%
H = 7,54%.	7,71%.

o-Amidobenzyl-o-Toluidindichlorhydrat.

$C_{14}H_{16}N_2 . 2HCl.$

Dieses Salz wurde durch Auflösung der Base in wenig verdünnter Salzsäure (1 : 1) erhalten, worauf es sich in glänzenden Krystallen ausschied. Da das Salz in Wasser leicht löslich ist, so darf nicht viel Wasser angewendet werden. Es konnte auch durch Auflösen der Base in Alkohol und Hinzufügen von alkoholischer Salzsäure dargestellt werden; durch Zugabe von Äther scheidet es sich dabei nach ruhigem Stehen als eine krystallinische Masse ab. Die Lösungen wurden schnell blau, was wahrscheinlich auf Oxydation zurückzuführen ist. Sehr löslich in Wasser, wenig in Alkohol und Chloroform. Schmelzpunkt 180°—181°.

0,2367 g Substanz gaben 0,2375 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2 . 2HCl$:	Gefunden:
HCl = 25,61%.	25,58.

Nebenprodukte bei Reduktion des o-Nitrobenzyl-o-Toluidin.

A. o-Tolyl-Indazol.
B. o-Azobenzyl-o-Toluidin.

A. o-Tolyl-Indazol

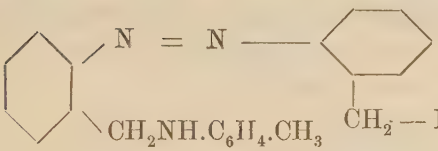
Der ölige Körper, welcher zuerst durch die Einwirkung von Wasser auf die essigsaure Lösung ausge-

schieden wurde, löst sich bei Behandlung mit Alkohol teilweise, bei genügender Menge Alkohols vollständig auf. Der leicht lösliche Teil besteht aus o-Tolyl-Indazol, welcher sich sehr schwierig umkrystallisieren lässt. Die alkohol. Mutterlauge des o-Amidobenzyl-o-Toluidin enthält auch noch einen Teil dieses Körpers. Bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt man kleine weisse Nadeln, aus Benzol und Gasolin farblose Nadeln, welche bei 80°—81° schmelzen. Er ist sehr löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroïn und unlöslich in Wasser.

0,1733 g gaben 0,5124 CO_2
0,0925 OH_2.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$:	Gefunden:
C = 80,77	80,63
H = 5,77.	5,93.

B. o-Azobenzyl-o-Toluidin.



Der Teil, welcher nicht leicht löslich in Alkohol ist, löst sich mit roter Farbe in heissem Benzol; beim Erkalten scheidet er sich in kleinen roten Krystallen aus. Schmelzpunkt 160,5°. Löslich in siedendem Alkohol, aber viel leichter in heissem Benzol. Die Farbe und die Analyse dieses Körpers führt zu dem Schluss, dass er die oben bezeichnete Azoverbindung ist.

0,1594 g Substanz gaben 0,4710 CO_2
0,0970 OH_2.

Berechnet für $C_{28}H_{28}N_4$:	Gefunden:
C = 80,00%	80,58
H = 6,66%.	6,75.

Schliesslich gab auch eine nach der mit dem Beck-

mann'schen Apparat ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung Zahlen, welche die Richtigkeit der obigen Annahme darthun.

0,403 g Substanz, 8,84 g Benzol, Erhöhung von 0,30° C.

Berechnet für $C_{28}H_{23}N_4$:	Gefunden:
420.	405.

Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzyl-o-Toluidin.

Bei der Behandlung des salzsauren Salzes von o-Amidobenzyl-o-Toluidin mit einer schwachen wässrigen Lösung von $NaNO_2$ in genau derselben Weise wie M. Busch beim o-Amidobenzyl-p-Toluidin wurde nicht das o-Tolylphentriazin erhalten, während das o-Amidobenzyl-p-Toluidin eine gute Ausbeute von dem entsprechenden Triazin giebt. Der Versuch wurde mehrere Male wiederholt; dabei wurde sorgfältig beobachtet, dass das $NaNO_2$ in richtigem Verhältnis vorhanden und dass die Lösung vollkommen kalt war; aber so wurde kein Resultat erlangt. Das Reaktionsprodukt bestand stets aus einem gelben, schmierigen Öl.

o-Tolyl-thio-tetrahydrochinazolin.

Dasselbe bildet sich leicht bei der Einwirkung von CS_2 auf o-Amidobenzyl-o-Toluidin unter Zuhilfenahme von alkoholischem Kali. 5 g Amidoverbindung, 10—15 g CS_2 und 70 cc Alkohol, welche 10 g KOH in Lösung enthielten, wurden in einem Kolben mit Rückflusskühler ca. 4—5 Stunden lang erhitzt; nach Verlauf dieser Zeit wurde der Überschuss von CS_2 abdestilliert. Durch Hinzufügen von Wasser zu der zurückbleibenden

alkoholischen Lösung wurde das Chinazolin als krystallinische Masse ausgeschieden, welche durch Umkrystallisieren aus einer grossen Menge heissen Alkohols rein erhalten werden konnte. Das Produkt bildet so weisse flache Nadeln, die leicht löslich in heisser Essigsäure, woraus es beim Erkalten auskrystallisiert. Schmelzpunkt 202°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

I. 0,1877 g Substanz gaben 0,100 OH_2
0,4873 CO_2.

II. 0,2492 g Substanz gaben 0,2180 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2S$:	Gefunden: I.	II.
C = 70,86%	70,81	
H = 5,51%	5,91	
S = 12,59%.		12,03.

Oxydation von o-Tolyl-thio-tetrahydro-chinazolin.

A. Mit Quecksilberoxyd.

o-Tolyl-keto-tetrahydro-chinazolin.

2 g dieses Thio-chinazolin wurden in 75 cc Alkohol aufgelöst und in einer zugeschmolzenen Röhre mit einem Überschuss von frisch gefälltem Quecksilberoxyd 5 Stunden lang bei 150° erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde heiss filtriert. Zu der heissen alkoholischen Lösung wurde Wasser gegeben; nach dem Erkalten hatte sich das o-Tolyl-keto-tetrahydro-chinazolin in glänzenden, charakteristischen Blättchen ausgeschieden. Schmelzpunkt 188°—190°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther.

0,1830 g Substanz gaben 0,5065 CO_2,
0,0985 OH_2.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
C = 75,63	75,48
H = 5,88.	6,97.

B. Mit Kaliumpermanganat.

o-Tolyl-diketo-tetrahydro-chinazolin.

2 g Thioverbindung wurden in ungefähr 500 cc H_2O suspendiert und in die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit eine Lösung von 6 g $KMnO_4$ in kleinen Teilen zugegeben. Die Lösung wurde heiss von dem Braunstein abfiltriert, sie enthielt das Oxydationsprodukt. Bei Zugabe von Salzsäure zu der schwach blauviolett fluorescierenden Lösung schied sich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmelzpunkt 241°—242°. Schwer löslich in Äther, Benzol, mehr in Chloroform und Alkohol. In Kalilauge sind die Krystalle sehr leicht löslich mit blauer Fluorescenz.

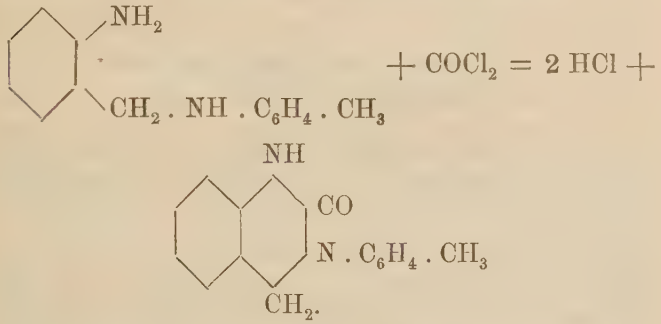
0,1957 g gaben 0,5113 CO_2,
0,0845 OH_2.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 71,42%	71,25
H = 4,76%.	4,79.

Einwirkung von Phosgen auf o-Amido-benzyl-o-Toluidin.

1 g Amidoverbindung wurde in ungefähr 50 cc Äther aufgelöst, darauf liess man Phosgen (in 20% Toluol-Lösung) hineintropfen, bis kein Niederschlag mehr

erfolgte. Der Niederschlag bestand hauptsächlich aus dem Hydrochlorat des Amidokörpers, die ätherische Lösung enthielt das Meiste der neuen Verbindung. Das Reaktionsprodukt wurde mit ein wenig Wasser behandelt, wodurch das Salz der Amidoverbindung gelöst wurde und die Ketoverbindung zurückblieb. Durch Abdampfen der ätherischen Lösung erhält man die neue Verbindung, die aus heissem Alkohol auf Zusatz von wenig Wasser in glänzenden Blättchen krystallisiert, welche bei 189°—190° schmelzen. [Als Nebenprodukt wurde eine kleine Menge eines öligen Körpers erhalten.] Wie zu erwarten, zeigte sich der Körper indentisch mit dem oben erwähnten, durch Oxydation des o-Tolyl-thio-tetrahydro-quinazolin erhaltenen o-Tolyl-keto-tetrahydro-quinazolin.

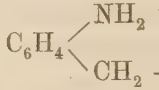


Reduktion des o-Tolyl-thio-tetrahydrochinazolins mit metallischem Natrium.

2 g der Thioverbindung wurden in möglichst wenig abs. Alkohol aufgelöst und 16 g metall. Natrium in die Lösung in kleinen Stücken langsam eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion fügt man Wasser zu dem Reaktionsgemisch, wodurch ein weisser Körper erhalten wird. Dieser wurde aus Alkohol umkrystallisiert und erwies sich als identisch mit o-Amido-benzyl-o-Toluidin. Schmelzpunkt 94°. Auch die Analyse liess keinen Zweifel hinsichtlich seiner Identität mit der genannten o-Amidoverbindung.

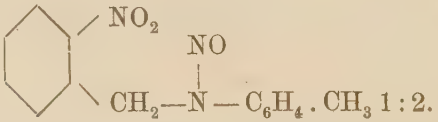
0,1667 g Substanz gaben 0,1176 OH_2,
0,4850 CO_2.

Berechnet für Amidoverbindung: Gefunden:



$C = 79{,}24\,\%$, $79{,}44\,\%$,
$H = 7{,}54\,\%$. $7{,}83\,\%$.

Mit weniger Natrium bleibt der grösste Teil der Thioverbindung unverändert; das gewünschte o-Tolyltetrahydrochinazolin konnte nicht bei der Reduktion gewonnen werden.



o-Nitrobenzyl-o-Tolylnitrosamin.

Lässt man salpetrige Säure auf o-Nitrobenzyl-o-Toluidin einwirken, so erhält man in quantitativer Ausbeute das entsprechende Nitrosamin. o-Nitrobenzyl-o-Toluidin wird in Alkohol gelöst, ein Überschuss von Salzsäure zugegeben und so viel Eisessig, dass beim Abkühlen auf 10° C. sich keine Krystalle abscheiden. Alsdann lässt man langsam in der Kälte eine wässrige Lösung von $NaNO_2$ einfliessen. Das o-Nitrobenzyl-o-Tolylnitrosamin schied sich dabei als gelbes Öl aus, wird aber bald fest. Es wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert und in glasglänzenden gelbweissen Nadeln erhalten, welche bei 64—65° schmelzen; leicht löslich in Äther, Benzol, Gasolin und Ligroïn.

0,1900 g Substanz gaben 0,4342 CO_2,
0,0823 OH_2.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_3$: Gefunden:
$C = 61{,}99\,\%$, $62{,}32\,\%$,
$H = 4{,}79\,\%$. $4{,}81\,\%$.

Reduktion des o-Nitrobenzyl-o-Tolylnitrosamin.

Bei der Reduktion von o-Nitrobenzyl-o-Tolylnitrosamin wurde nicht, wie bei der Paraverbindung ein Hydrazin erhalten, sondern eine Nitrosoamidoverbindung:

o-Amidobenzyl-o-Tolylnitrosamin.

10 g Nitrosamin wurden in 150 cc Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 30 g Eisessig gegeben. Diese Lösung wurde in kleinen Mengen in 100 cc Alkohol, in welchem 30 g Zinkstaub suspendiert waren, eingetragen. Es wurde bei einer Temperatur von 15—18° gearbeitet; aber es stellte sich heraus, dass dasselbe Resultat bei 25° C. erreicht wird. Die Reduktion war beendet, als auf weiteres Zufügen von Eisessig keine Temperaturerhöhung mehr bemerkt wurde. Die Flüssigkeit wird von rückständigem Zinkstaub abfiltriert, das Filtrat mit viel Wasser verdünnt, wodurch der grössere Teil des Reduktionsproduktes sich als ein öliger Körper ausscheidet. Der Rest fällt durch Zusatz von wenig Natronlauge aus. Jetzt wurde mit Äther ausgeschüttelt; nachdem der Äther abdestilliert war, blieb ein Öl zurück, welches aber bald zum teil erstarrte. Dieses wurde auf einen Thonteller gestrichen und nach dem Trocknen durch Umkrystallisieren aus heissem Gasolin gereinigt. Es wurde dann in kleinen weissen Krystallen erhalten, welche bei 86—87° schmelzen. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die Verbindung giebt die Liebermannsche Reaktion und reduziert Silbernitrat langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Da die Ausbeute sehr gering war, so musste ich auf die weitere Untersuchung der Verbindung verzichten. Der Analyse

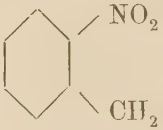
zufolge ist der neue Körper das o-Amidobenzyl-o-Tolylnitrosamin; bei der Reduktion ist also die Nitrosogruppe intakt geblieben.

I. 0,2138 g Substanz gaben 0,1222 OH_2,
0,5454 CO_2.

II. 0,1796 g Substanz gaben 27,4 cc N 739 mm und 16° C.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O$:	Gefunden: I.	II.
C = 69,70 %,	69,56 %,	
H = 6,22 %,	6,35 %,	
N = 17,42 %.		17,28 %.

Da sich bei Anwendung stärker reduzierender Agentien die Nitrosogruppe abspaltet, so musste ich von weiteren Versuchen der Darstellung des o-Amidobenzyl-o-Tolylhydrazins, das auf seine Eigenschaften und Reaktionen hin untersucht werden sollte, abstehen.



o-Nitrobenzyl-m-Chloranilin.

Die Darstellung dieser Verbindung gleicht ganz der des entsprechenden o-Nitrobenzyl-o-Toluidins.

Die Reaktion geht vor sich bei Einwirkung von 2 — 3 Mol. m-Chloranilin auf 1 Mol. Nitrobenzylchlorid. Die Nitroverbindung fällt als Öl aus und wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Base wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so derbe gelbe Krystalle, welche bei 59° schmelzen. Löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, Benzol, schwer in kaltem Ligroïn, unlöslich in Wasser.

I. 0,1630 g Substanz gaben 15,2 cc N bei 745 mm und 16° C.

II. 0,2082 g Substanz gaben 0,1172 AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2O_2Cl$:	Gefunden:
N = 10,66 %,	10,61 %,
Cl = 13,52 %.	13,90 %.

Reduktion des o-Nitrobenzyl-m-Chloranilin.

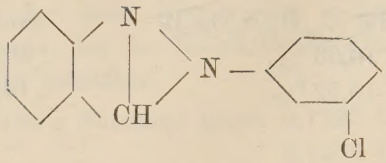
Bei der Reduktion des o-Nitrobenzyl-m-Chloranilin mit Zinkstaub und Eisessig bildet sich m-Chlorphenylindazol und o-Amidobenzyl-m-Chloranilin.

Die Reduktion verläuft also ganz ähnlich wie die des o-Nitrobenzyl-o-Toluidin. Bei Hinzufügung von verd. Natronlauge zu dem Filtrat von Zinkstaub schied sich ein öliger Körper aus. Dieser wurde mit Äther extrahiert und nach dem Abdestillieren des Äthers das zurückbleibende Öl in Alkohol gelöst und ein Überschuss von verd. Salzsäure zugegeben. Jetzt schied sich das Indazol als krystallinischer Körper aus, während die Amidoverbindung in Lösung bleibt. Die Lösung wird mit KOH behandelt und so die reine Amidoverbindung erhalten, welche bei gewöhnlicher Temperatur ein Öl ist. Nach der Lösung der Amidoverbindung in wenig Alkohol wurde das Hydrochlorat durch Hinzufügen von Salzsäure und wenig Wasser als glänzende weisse Blättchen erhalten, welche bei 137° — 138° schmelzen. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Ausbeute von der Base beträgt 60 % der Theorie.

0,1973 g Substanz gaben 0,4216 CO_2,
0,0978 OH_2.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}NH_2 \cdot HCl \\ CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl\end{cases}$:	Gefunden:
C = 58,00 %,	58,27 %,
H = 5,21 %.	5,51 %.

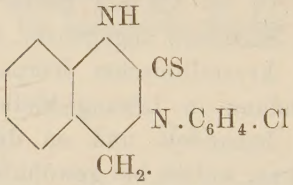
Das Indazol



wurde gereinigt durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol und in weissen grossen Blättchen, welche bei 110° schmelzen, erhalten. Löslich in Äther, Benzol, Ligroïn, Chloroform, schwer in kaltem Alkohol.

0,1814 g Substanz gaben 0,4557 CO_2,
0,0695 OH_2.

Berechnet für $C_{13}H_9N_2Cl$:	Gefunden:
C = 68,27 %,	68,51,
H = 3,93 %.	4,25.



m-Chlorphenylthiotetrahydrochinazolin.

Die Darstellung dieses Chinazolins entspricht der Bildung des o-Tolyl-Derivats. Die Reaktion verläuft in ungefähr 7 Stunden. Das Chinazolin konnte durch Umkrystallisieren aus viel heissem Alkohol rein erhalten werden. Es bildet glasglänzende Nadeln, welche bei 198° — 199° schmelzen. Es löst sich in Chloroform, Eisessig, weniger in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

0,1695 g Substanz gaben 0,3784 CO_2,
0,0674 OH_2.

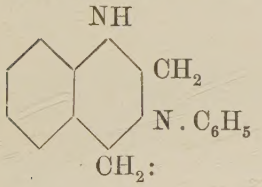
Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2SCl$:	Gefunden:
C = 61,20,	60,88 %,
H = 4,07.	4,41 %.

Reduktion der Thioverbindung mit metallischem Natrium.

Bei der Reduktion des m-Chlorthiotetrahydro-Chinazolin durch Natrium in der üblichen Weise wurde eine Verbindung in glänzenden, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 118° erhalten, welche kein Chlor enthielt; dieselbe wurde als Phenyltetrahydrochinazolin erkannt, und die Analyse ergab dem entsprechende Zahlen:

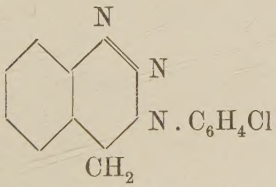
0,1525 g Substanz gaben 0,4460 CO_2,
0,0945 OH_2.

Berechnet für



Gefunden:

C = 80,00 %, 79,76 %,
H = 6,66 %. 6,88 %.



β-Phen-m-Chlorphenyldihydrotriazin.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt am besten, wenn man Amylnitrit auf die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes der Amidoverbindung einwirken lässt. 2 g des Salzes wurden in Alkohol gelöst und ein Überschuss von Amylnitrit zugegeben; die Lösung färbt sich dunkelbraun. Beim Hinzufügen von ein wenig Wasser scheidet sich das Triazin in gelben Nadeln aus, welche bei 146 — 147° unter Gasentwicklung schmelzen.

Die Ausbeute beträgt 80 % der Theorie.

Es ist das neue Produkt löslich in Benzol, heissem Alkohol und Äther, schwer in Gasolin und Ligroïn.

0,1266 g Substanz gaben 18,9 cc N bei 18° C. und 742 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3Cl$:	Gefunden:
N = 17,24 %.	16,82 %.

Herrn Privatdozent Dr. M. Busch spreche ich für die vielseitige Hilfe, welche er mir bei meiner Arbeit zu teil werden liess, meinen besten Dank aus.